PAT-NO:

JP363287986A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63287986 A

TITLE:

HOLOGRAM

PUBN-DATE:

November 25, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUWAYAMA, TETSUO TANIGUCHI, NAOSATO YUASA, SATOSHI YOSHINAGA, YOKO KISHI, HIROYOSHI YOKONO, KOJIRO NISHIDE, KATSUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP62122664

APPL-DATE:

May 21, 1987

INT-CL (IPC): G03H001/02

US-CL-CURRENT: 359/1, 359/3 , 359/361 , 430/2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent deterioration by UV light and to obtain a hologram which does not yellow over a long period of time by providing a layer having UV light absorptivity in an optical path to a hologram grating.

CONSTITUTION: The hologram grating 101 is formed on a substrate 102 consisting of substrate glass having UV ray absorptivity and a cover

plate 104

is adhered by means of a transparent adhesive agent 103 to this grating. The

luminous flux 2 from the sun 1 transmits the substrate 102 and is reflected and

diffracted by the $\underline{\text{hologram}}$ grating 101 to form the diffracted luminous flux 3

which is entered to an energy converter 14 such as solar light power generator.

Since the substrate 102 has the UV ray absorptivity, the **yellowing** of the

sensitizing agent in the ${\color{red} \underline{\textbf{hologram}}}$ grating and the high polymer constituting the

diffraction grating by reacting with the UV light does not arise and the good

performance is maintained over a long period of time.

COPYRIGHT: (C) 1988, JPO&Japio

3/16/06, EAST Version: 2.0.3.0

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-287986

int Cl 4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和63年(1983)11月25日

G 03 H 1/02

8106-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

69発明の名称 ホログラム

> 到特 昭62-122664 顋

突出 頭 昭62(1987)5月21日

砂発 明 者 桑 Ш 哲 郎 ⑦発 明者 谷 尚 郷 ②発 眀 者 澙 脞 浅 63発 明 者 吉 永 曪 子 02発 明 者 鍪 岸 博 ②発 明 者 横 野 幸次郎 ②発 明 者 西 出 勝彦 の出 願 人 キャノン株式会社 30代 理 人 弁理士 吉田 勝広

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

明細杏

1. 発明の名称

ホログラム

2. 特許請求の範囲

(1)体積型ホログラム格子と、可視光の一部或 いは全郎を透過する光透過性部材とを有し、外部 より光東が入射して上記ホログラム格子に至る光 路中に、少なくとも一層の紫外光吸収又は反射特 性を有する層を設けたことを特徴とするホログラ

(2)ホログラム格子が芳香環又はヘテロ扇を単 位構造中に含む低合体及びその架橋物により構成 されている特許請求の範囲第(1) 項に記載のホロ

発頭の詳細な説明

3. 考案の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラムに関し、特に可視光速いは 赤外光を受けて回折光を発生させるのに用いられ る体析型ホログラムに関する。

(従来の技術)

ホログラム、なかでも位相体積型ホログラム は、理論的に100%の高回折効率が得られるこ と、透明度が高いこと、入射光に対して高い角度 選択特性と波長選択特性を有すること等の多くの 長所を有しており、太陽熱利用システムの集光レ ンズ、航空機用や自動車用のヘッドアップディス プレイ用光学業子、ディスプレイホログラム素子 等、多くの分野に用いることが提案されている。

又、ここで使用されているホログラムの記録材 料としては、重クロム酸ゼラチン以外にも、特別 昭53-15152号公報に開示されている各種 フォトポリマー、特開昭53-15153号公報 に開示されているポリビニルカルパゾール系の材 料、特開昭53-15154号公保に開示されて いるアラビアゴムを代表する多糖類等種々のもの が利用可能である。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、これらの光学的特性の優れた体積型ホロ グラム感材、例えば、太陽光発電の集光光学楽子 として使用する際には、混子の耐久性の上で問題 の生じることがあった。すなわち、直射日光下に 1年以上放置しておくと、混子の负変が生じてし まう問題があった。

この結果、诗色光まで使用するシステムでは、 この色光からのエネルギー変換効率が低下し、 又、ディスプレイに使用する場合には、目視に対 して不快な印象を与えるという問題が生じてい

この主原因は、ホログラム漢子を照射する光東中に含まれる紫外光であり、この紫外光が焼付け時のレーザー光に感度を持たせるために用いられる増感剤或いは回折格子を構成している高分子と反応した結果黄変が生じるものである。

本発明の目的は、このような黄変の生じない長 期にわたって使用可能なホログラムを与えること である。

(問題点を解決するための手段)

上記本発明の目的は以下の本発明によって達成される。

電気エネルギーに変換される。ホログラム格子に 対しては、カバー板104が接着剤103を介し て接着されている。いま、ホログラム格子に対し て有害な光が被長300mm以下の光である場合に は、それに対応した紫外線吸収ガラス(例えば ホーヤ株式会社製の UV-30やUV-32 (商品名)) を基板102として用いると良く、又、400mm までの比較的長波長の紫外光まで除去する必要の ある場合には同じくホーヤ株式会社製L-42 (商品 名)が基板102として用いられる。

この結果、上記の光学楽子の製法は下記如き手順となる。

まず、上記の様な紫外線吸収性を有する基板が ラスを購入し、十分に洗浄しておく。

次にポリビニルカルバゾール2.08、四沃化 炭素0.28及び2.6-ジーtert-ブチルフェ ノール20mgをモノクロルベンゼン25gに溶解 し、暗所にて前述の紫外光吸収ガラスに塗工し、 暗所にて乾燥して、厚さ20μmのホログラム 用感射を得た。この感射をアルゴンレーザーの すなわち、本発明は、体積型ホログラム格子と、可視光の一部或いは全部を透過する光透過性 部材とを有し、外部より光東が入射して上記ホログラム格子に至る光路中に、少なくとも一層の常 外光吸収又は反射特性を有する層を設けたことを 特徴とするホログラムである。

(作 川)

外光がホログラム格子に至る光路中に、有害な 被長城の紫外光を反射或いは吸収する特性を有す る層を少なくとも一層設けることにより、ホログ ラムの長期使用中に生じる黄変を防止することが できる。

(好ましい実施懇様)

次に本発明の好ましい実施例を図解的に示す添 付図面を参照して本発明を更に詳しく説明する。

第1図に本発明の第1の実施例を示す。太陽1からの光束2は、基板102を透過した後、ホログラム格子101により回折されて回折光束3となり、エネルギー変換器14に入射して熱或いは

5146人の輝峰を用い第2図示のような光学系で露光を行った。

ここで、アルゴンレーザー201からの光東は ビームスブリッター202で分割され、一方の光 東はミラー203で反射された後、顕微線対物レンズ204で拡げられた後、非球面レンズ205 を通った後、基板102上のホログラム感材99 に入射する。一方、ビームスブリッター202を 透過した光東はミラー206で反射され、顕微線 対物レンズ207で拡げられた後、非球面レンズ 208により集束光となってホログラム感材99 に入射する。

両者の光東は干渉して感剤9.9中に三次元的干 渉縞を形成し、所望の体積型ホログラム格子が得 られる。

露光済みの感材は、40℃のキシレン中に2分間没済することにより、ハロゲン合有化合物を除去した後、35℃のキシレン能潤液に2分間浸漬して膨潤させた後、キシレン50*t%及びn-ヘキサン50*t%の混合液に1分間浸漬し、次に

n-ヘキサン収縮液に浸漬させてホログラムを得た。

得られたホログラムにカバーガラス104を接着削103を介して接着し、本発明の1実施例のホログラムが得られる。

このようにして得られたホログラムは、波長 0.6μmの光に対して回折効率が全面に80% 以上であった。

又、1KWのキセノンランプで照射して、十年 間に相当する加速試験を行った後回折効率を測定 したが、低下量は僅かに5%以下で、殆ど変化は 無いと判定された。

ここで、種々試験したホログラム材料は下記の もので、いずれも良好な結果が得られた。

ホログラム感材の主体をなすものとして好ましい例は、その単位構造中にラジカルによって置換可能な反応位置を有する芳香環又はヘテロ環を含んでなる重合体であり、その1例は、構造中に芳香環又はヘテロ環を有するビニル化合物の付加重合体又は付加共重合体或いはそれらの混合物であ

ン化スチレン重合体、ポリスチレン/スチレン-プタジエン共重合体混合物、ABS樹脂、ポリピ ニルアニゾール、ポリビニルアニリン、ポリビニ ルベンゾエート、ポリピニルスチルベン、ポリビ ニルハイドロキノン、ポリーα、β-ピニルナフ タリン、ポリアセナフチレン、ポリピニルアンス **ラセン、ポリビニルフェナントレン、ポリビニル** ビレン、ポリビニルビリジン、ポリビニルピロリ ドン、ポリーNーピニルフタルイミド、ポリピニ ルインデン、ポリビニルフルオレン、ポリビニル フラン、ポリビニルベンゾフラン、ポリビニルイ ンドール、ポリピニルインドリン、ポリピニルオ キサゾール、ポリビニルベンゾオキサゾール、ポ リビニルチアゾール、ポリビニルベンゾチアゾー ル、ポリピニルチオフェン、ポリピニルイミダ ゾール、ポリビニルビロール、ポリビニルビラ ゾール、ポリビニルトリアゾール、ポリビニルテ トラゾール、ポリピニルベンズィミダゾール、ポ リピニルキノリン、ポリピニルジベンゾフラン、 ポリビニルチアジン、ポリビニルビリダジン、ポ る。

他の例は、単位体成分の少なくとも1種が芳香 取又はヘテロ環を有する化合物であるところの線 合成合体である。尚、この場合芳香環又はヘテロ 原は、ハロゲン、アルギル、アミノ、ニトロ、シ アノ、チオシアノ、カルボキシル、アルコキシ、 アシル、スルホニル基等の置換基で置換されてい るものであってもよい。

これらの重合体の好ましい具体例を挙げれば以 下の通りである。

ポリスチレン、ポリーPーメチルスチレン、ポリーaーメチルスチレン、ポリーPージピニルベンゼン、ポリー2,5ージクロルスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンージを当立とは、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー塩化ピニリデン共重合体、スチレンーアクリルエステルーアクリルアミド共重合体、スチレンー不飽和ポリエステル共重合体、スチレンーグリシジルメタアクリレート共重合体、ハロゲ

リピニルビリミジン、ポリピニルビラジン、ポリ ビニルトリアジン、ポリビニルカルバゾール、ビ ニルカルバゾールースチレン共重合体、ビニルカ ルバゾール-塩化ビニリデン共盛合体、ビニルカ ルパゾール-スチレン共重合体、ピニルカルバ ゾールーメチルメタアクリレート共重合体、ビニ ルカルバゾールーピニルアンスラセン共頂合体、 ビニルカルバゾールービニルビリジン共賃合体、 ピニルカルパゾール・アクリレート共重合体、ビ ニルカルパゾールーエチルアクリレート共重合 体、ビニルカルバゾールーアクリロニトリル共重 合体、ビニルカルバゾーループチルアクリレート 共重合体、ビニルカルバゾールーニトロビニルカ ルバゾール共重合体、ニトロ化ポリビニルカルバ ゾール、ポリビニルアミノカルパゾール、ビニル カルバゾール-N-メチルアミノビニルカルバ ゾール共瓜合体、ハロゲン置換ポリピニルカルバ ゾール、ピニルカルパゾールージプロムピニルカ ルパゾール共重合体、ポリヨードピニルカルパ ゾール、ポリベンジリデンビニルカルパゾール、

ポリプロペニルカルパゾール、クマロン樹脂、ク マロンーインデン樹脂、フェノールーホルマリン 樹脂、クレゾールーホルマリン樹脂、変性フェ ノール樹脂、フェノール-フルフラール樹脂、レ ゾルシン樹脂、スルホアミド樹脂、アニリン樹 窟、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グリブタル樹 間、変性グリプタル樹脂、テレフタル酸系樹脂、 イソフタル酸系樹脂、マレイン酸樹脂、ポリ (1.4-シクロヘキシレンジメシチレン)テレ フタレート、ポリジアリルフタレート、ポリアリ ルホスホネート、ポリカーポネート、ポリアリル - ジグリコールカーポネート、ポリ燐酸エステ ル、ベンゾフラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ 尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ型樹脂、ポ リフェニレンオキサイド、ハロゲン領権ポリフェ ニレンオキサイド、ポリフェニレン、ポリーP-キシリレン(パリレンN)、置換ポリキシリレ ン、フェノールスルホン酸樹脂、フェノールカル ポン酸樹脂、チオコール樹脂、ポリチオコールー スチレン樹脂。

CCRI, CBrI, CBr, CR, CBr. I. CBr. I., CH. I., CHBriz, CHCRIz, CCR2 12, C. Cl., C. BrCl., CH. CBr., CH2 BrCBrs, CHBrs CBrs, CBr. CBr. CBr. CH. OH. CH, CI, CH, CCR, CCR, CCR. CH. CCR., CHCR. CCR. CCR. CCR. CHCRCCR. CCA, CCA, CCA, CH 2 CBr 2 CH 3 . CH . CHBrCBra. CH, BrCH, CBr, CH2 CBr2 CHBr2, CH2 BrCBr2 CH2 Br. CBra CHa CBra, CBr. CHBrCBr. CHBr, CH, CHBr, CHBr, CHBrCHBr, ,

尚、上記瓜合体は2種以上混合して使用することも可能である。中でも、単位構造中にカルバ ゾール環を有する重合体を使用した場合、高回折 効率のホログラムが得易く好ましい。

上記ホログラム感材は予めハロゲン合有化合物 によって、幅射線に対して活性にされている必要 がある。

ハロゲン含有化合物は、少なくとも一分子中に 一箇所以上、同一炭素にハロゲン原子が2個以上 置換された構造を有する化合物であり、かかる化 合物は前途の重合体と共存して比較的高感度のホログラム感材を構成する。中でも沃素含有化合物は、妖素原子の重原子効果の為か極めて高感度の 感材を構成し、且つ、その本来の色調が黄色乃至 位色の為に感材の感度が可視波長域にも十分あり、特に好適な化合物である。

以下、好ましいハロゲン含有化合物の具体例を 列撃する。但し、これ等に限定されるものではない。

CI4, CHI, CBr4, CHBr,

CHBr. CBr. CHBr. CH, CH, CBr, CH . CHB . CHB . . . CH, CI, CH, CHCH, I, CH, CI, CHI, C, H, CHI, СИВг. СНОНСИВг. CH, CHOHCBr, C, H, CI, CCABI = CCABr. CBr2 = CBr2, CH2 = CI2, CC&I = CC&I. CBri=CBri, Ci, = Ci, C. H. CBr., C. H. CCA., C. H. COCBr., C. H. COCCA, CBr. SO. CBr., CBr 2 SO 2 CHBr 2 , CBr, SO, CBr, C. H. SO. CBra. CHBr. SO. CHBr. CH2 BrSO, CHBr. P-CA-C. H. SO. CCA. P-NO2-C. H. SO2 CBr2.

2-トリクロロメチルベンゾチアゾリルスルフォ ン-2、

4. 6 - ジメチルビリミジル - 2 - トリプロモメ チルスルフォン、

2, 4 - 90 ロフェニルトリクロロメチルスルフォン、

2-メチル-4-クロロフェニルトリクロロメチ ルスルフォン、

2. $5 - 9 \times 5 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-2} \times 10^{-4}$ $1 \times 5 \times 10^{-4} \times 10^{-4}$ $1 \times 5 \times 10^{-4} \times 10^{-4}$

2. 4 - 90 ロフェニルトリプロモメチルスルフォン。

上記ホログラム感材は、上述の瓜合体及びハロゲン合有化合物を所定の割合で適宜溶媒に溶解させるか分散液とした後、ガラスや透明性樹脂フィルム等の支持体上に塗膜として得るか又はそれ自身でフィルム化して得られる。この場合、ハロゲン合有化合物は重合体に対して1万至200重量%、特に好ましくは5万至50重量%の範囲で使用されるのがよい。また、使用する重合体のフィ

ものが挙げられる。

現像工程は第一の溶媒を用いる膨潤工程及び第二の溶媒による収縮工程の2つのステップからなり、これらの工程間に中間処理工程を設けることもできる。

すなわち、第一の溶媒を用いる感材の影測は、 上記露光工程によりホログラム潜像の形成された 感材を、第一の溶媒である影調液で処理して形成 されたホログラムパターンに応じた影調を引き起 すものであり、第二の溶媒による処理は、影調状 処の感材を十分に収縮させて、上記影調状態に応 じたホログラムの増幅及び固定化を行うものであ る。

第一の溶媒である影響液とは、芳香族又はヘテロ環を構造中に含有する重合体及びその重合体とハロゲン含有化合物との光反応の結果生成される重合体架線物に対し、短時間で殆ど溶出させることのない溶媒であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン(オルト体、メタ体、バラ体及びそれらの混合物)、エチルベンゼン、n-プロビル

ルム形成能が乏しい場合には、可型剤を添加し、 更にハロゲン含有化合物が安定性に欠ける場合に は酸化防止剤を別途加えてもよい。

可型剤としては、ターフェニル、塩素化ジフェニル、塩素化ナフタリン、塩素化パラフィン、チオコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、クマロン・インデン樹脂等を使用し、又、酸化防止剤としては置換フェノール類等、種々公知の酸化防止剤が使用できる。

露光された感材は、未反応のハロゲン合有化合物を除去した後距調液で処理して脱病させ、更に 取締液で処理して収縮させる一連の溶媒処理によ る現像工程を経てホログラムを形成する。

未反応のハロゲン含有化合物の除去は、光反応により生成する重合体架機物を殆ど溶出させることのない溶媒中で処理してハロゲン含有化合物のみを溶出させることにより行われる。この工程は 彼の現像工程中の影響液での処理中に同時に行うこともできるし、別に行うこともできる。

使用できる溶媒は、以下に述べる影響液と同じ

ベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、αーメチルナフタリン、のおみ体、ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、トリクロルエタン、ジクロルスタン、プロモホルム等のハロゲン置換の値和又は不飽和の炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、塩酸エチル等のエステル類、その他のアミン剤、アミド類等が挙げられる。

これらの散媒には、室温付近の温度では感光層を形成する重合体に対し、溶解作用を有するもの 又は全く膨調作用しないものをも含むが、現像処 理温度を変えることにより使用可能となるもので ある。

以上の中でも実用的に有利な溶媒は、キシレン (オルト体、メタ体、バラ体及びそれらの混合 物) 或いはキシレンと他の溶媒との混合溶媒であ ス

又、第二の溶媒である収縮液は、懸材に対して 影荷又は溶解作用を有せず且つ上記影荷液と相溶 性のある溶媒は全て使用可能であり、例えば、 n ーペンタン、 n ー ヘキサン、 n ー ヘブタン、 n ー オクタン、 イソオクタン、 シクロヘキサン等のア ルカン、 シクロアルカン類、 メチルアルコール、 エチルアルコール、 n ー ブロビルアルコール、 イ ソブロビルアルコール、 n ー ブチルアルコール、 tertー ブチルアルコール、 n ー アミルアルコー ル、 イソアミルアルコール等のアルコール類、 ジ エチルエーテル、 メチルエチルエーテル、 ジイソ プロビルエーテル等のエーテル類等が使用され ス

中でも炭素数5万至7の飽和炭化水素は収縮効果に優れ、単独或いは相互の混合或いは他の溶媒との混合によって本工程に用いるのに好適である。

現像処理されたホログラムは、紫外線吸収剤を

回折されて光束3となり、観察者4に対するヘッドアップディスプレイとすることができる。

このように接着剤に紫外線吸収剤を混入させることにより、最も安価に紫外線劣化防止を行なうことができる。又、小ロットで種々の特性の製品を製造する際にも、最終接着工程のみを変更すればよいので、市場の変化に迅速に対応できる特徴がある。

又、紫外線吸収手段としては上述の紫外線吸収 ガラス、紫外線反射コーティング、紫外線吸収接 着剤の外に、紫外線を吸収又は反射するプラス チックフィルムや適当な密料を用いることもできる。

又、紫外線吸収層はホログラム格子に対して紫 外光が入射する側にのみ放ければよく、上面から 光が入射する場合は上面に、そして両側から入射 する場合は両面に用いることができる。

文、必要に応じて種々の方法を観合せることも 可能である。

(効 果)

さんだ接着剤103を介してカバー板104を貼付ける。このようにして、ホログラム格子の両側から照射される紫外光をともに防止することができる。

第3図を用いて本発明の第2の実施例を説明す **

本実施例において、ガラス基板102には、紫 外線反射特性を有し、可視光に対して反射防止特 性を有する光学多層膜98が蒸着されている。

このガラス板は洗浄された後、コーティング98の反対側の面に感材が塗布され、且つ露光が行なわれる。この手順をとることにより、紫外線反射コーティング98は、ガラス基板を加熱できるハードコートとすることができる。又、ホログラム格子の焼付を行うレーザー光に対し、このコーティング98は反射防止コーティングとして備くため、光量の利用効率が高くなり、又、焼付時のゴースト光防止の備きもする。

尚、第3因において、投影光学系(不図示)か 5の光東2は、ホログラム格子101により反射

以上の本発明により、ホログラム格子の常外光による劣化を完全に防止することが可能になった。この結果、対常外線特性には多少量があっても対温度特性が最も優れた穏々の材料を使用することが可能となり、その産業上の利益は大きい。
4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明の第1 の実施例を示した断面 図、第2 図は本発明の第1 の実施例に用いるホロ グラム光学素子を作成する光学系を示す図、第3 図は本発明の第2 の実施例を示す図である。

1:光源

2:ホログラムを照明する光束

3:ホログラムからの回折光

4: 觀察者

14:エネルギー変換器

98:コーティング

99: 感光材料層

101:ホログラム格子

102:基板ガラス

103:接着剂

特開昭63-287986 (7)

104:カバ一板

201:レーザー光疎

202:ビームスブリッター

203、206:反射ミラー

204、207:顕微鏡対物レンズ

205、208: 非球面レンズ

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 B 広場回報











